

Neue Monoterpendiole in Traubenmosten und Weinen und ihre Bedeutung für die Genese einiger cyclischer Monoterpenäther ¹⁾

von

A. RAPP, H. MANDERY und H. ULLEMEYER

New monoterpenoic alcohols in grape must and wine and their significance for the biogenesis of some cyclic monoterpene ethers

Summary. — With the aid of GC-MS analyses it was possible to identify the following additional monoterpene diols in Morio-Muskat grape must and wine:

3,7-Dimethyl-7-octene-1,6-diol

(Z)-3,7-Dimethyl-2,7-octadiene-1,6-diol

(E)-3,7-Dimethyl-2,7-octadiene-1,6-diol

(E,E)-3,7-Dimethyl-2,5-octadiene-1,7-diol

The significance of these diols with respect to the formation of some monoterpene ethers in grape and wine aroma is discussed. The presence of the identified diols can be accounted for in terms of the pathway for some monoterpene ethers by photooxidation of monoterpene alcohols as proposed by OHLOFF and collaborators. The occurrence of these monoterpene diols in biological material has not been reported before.

Einleitung

Über das Vorkommen von terpenoiden Verbindungen in Weinbeeren und Wein sowie über deren Bedeutung zur Sortencharakterisierung haben zahlreiche Autoren berichtet (1, 3, 4, 5, 19, 20, 22). Hierbei handelt es sich um Monoterpenalkohole und Monoterpenäther. Neben diesen Verbindungen konnten wir (13, 15, 16) und WILLIAMS *et al.* (25) erstmals Monoterpendiole in Weinbeeren und Wein nachweisen. Diese letztgenannten Verbindungen können Praecursoren für zahlreiche Terpenkomponenten sein. So wird von OHLOFF und Mitarbeitern (8, 9, 11) für die natürliche Bildung der Terpenoxide (vgl. Abb. 3 und 4), die Bestandteile des Trauben- und Weinaromas sind (14, 21, 24), ein Weg vermutet, der analog der Synthese dieser Verbindungen *in vitro* abläuft (9, 10, 17, 18).

In der vorliegenden Arbeit gelang es uns, vier weitere Monoterpendiole, die im Hinblick auf die Entstehung einiger Monoterpenäther des Trauben- und Weinaromas interessant sind, erstmals in biologischem Material zu identifizieren.

Material und Methoden

Die Anreicherung und Auftrennung der Aromastoffe wurde mit dem in einer früheren Arbeit (16) angegebenen Versuchsmaterial und unter den in derselben Arbeit angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Identifizierung der Aromastoffe erfolgte

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von H. MANDERY, Universität Karlsruhe, 1983.

durch Vergleich der Retentionsdaten der entsprechenden Referenzsubstanzen ²⁾ sowie mit Hilfe der Massenspektrometrie (direkte Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie):

Gerät:	Finnigan 3200 mit INCOS-System
Glaskapillarsäule:	Carbowax 20 M; 60 m
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	50—160 °C bei 2 °C/min

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 ist ein Aromagrammausschnitt von Wein der Rebsorte Morio-Muskat auf einer 60 m-Reoplex-400-Glaskapillarsäule dargestellt. Bei den mit Nummern markierten Komponenten handelt es sich um Monoterpene (s. Legende zu Abb. 1). Neben den bereits bekannten Monoterpenalkoholen (Nr. 45, 53, 57, 61, 40, 64), Monoterpenäthern (25, 30, 32, 33, 56, 58) und Monoterpendiolen (72, 75, 80, 83) konnten wir in Traubenmost und Wein erstmals 4 weitere Monoterpendiole identifizieren:

3,7-Dimethyl-7-octen-1,6-diol (Abb. 1: 92; Abb. 2 und 3: III b)

(Z)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol (Abb. 1: 85; Abb. 2 und 4: IX b)

(E)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol (Abb. 1: 86; Abb. 2 und 4: X b)

(E,E)-3,7-Dimethyl-2,5-octadien-1,7-diol (Abb. 1: 91; Abb. 2 und 4: X a)

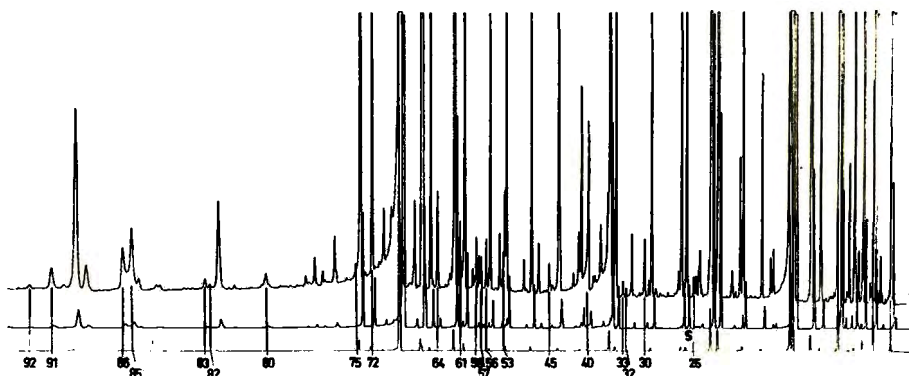
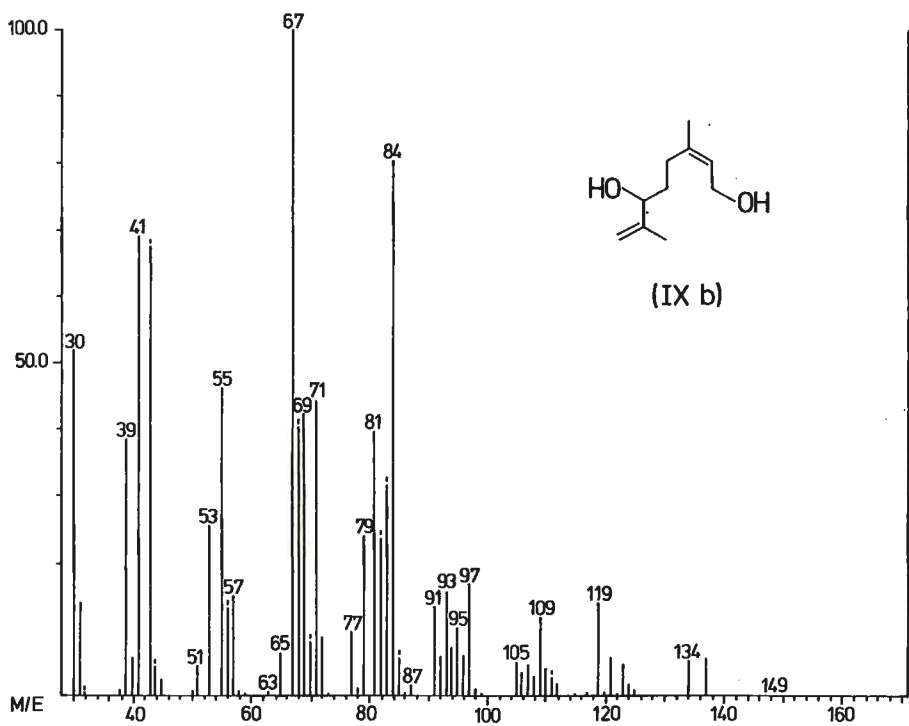
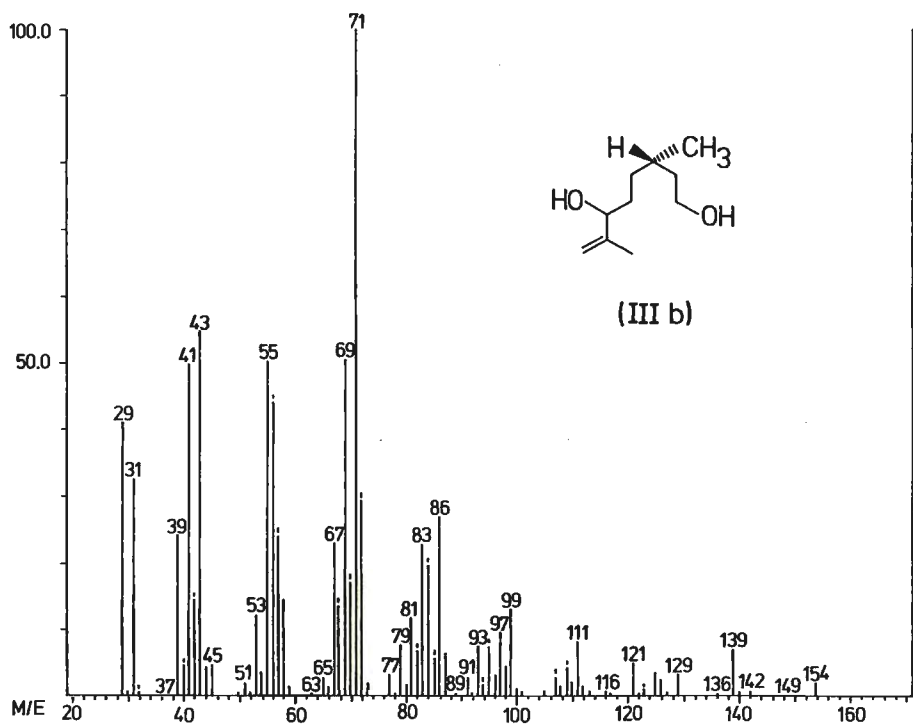


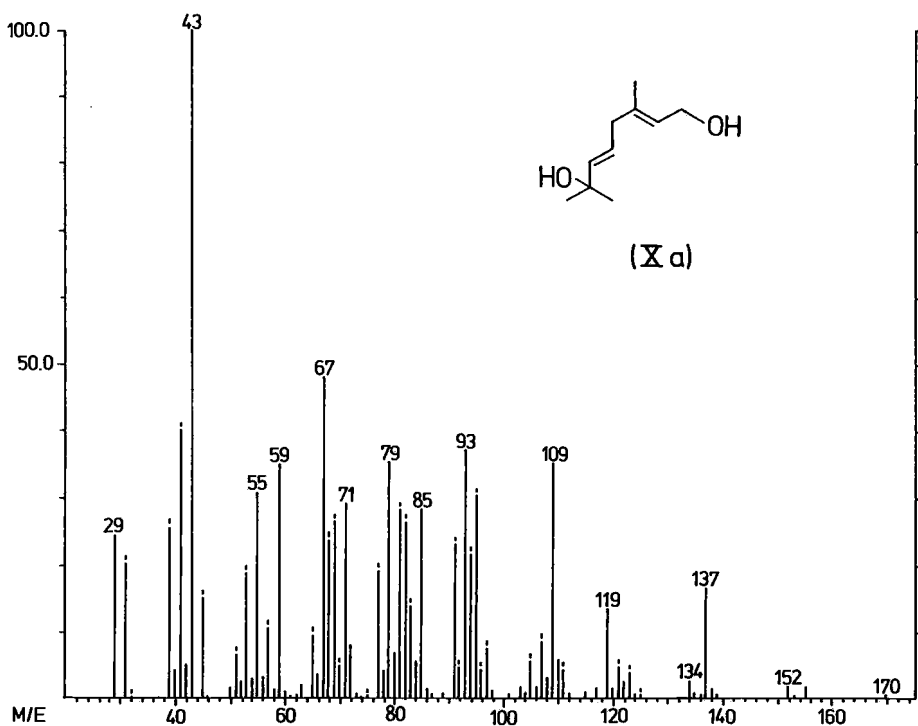
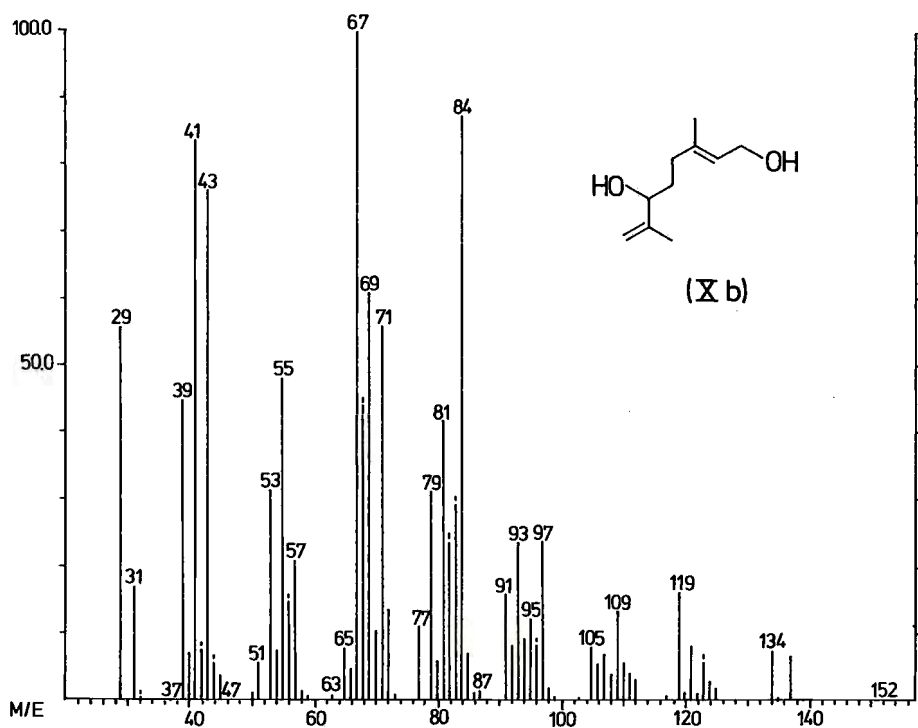
Abb. 1: Chromatogrammausschnitt von Aromaextrakten aus Morio-Muskat-Wein. Glaskapillarsäule: Reoplex 400.

Peak-Nr.		Peak-Nr.	
25	cis-Rosenoxid	64	Geraniol
30	trans-Linalooloxid (furanoid)	72	(E)-3,7-Dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol
32	cis-Linalooloxid (furanoid)	75	3,7-Dimethyl-1-octen-3,7-diol
33	Neroloxid	80	3,7-Dimethyl-1,7-octadien-3,6-diol
40	Linalool	83	3,7-Dimethyl-1,7-octandiold
45	Hotrienol	85	trans-Geraniumsäure/ (Z)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol
53	α -Terpineol	86	(E)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol
56	trans-Linalooloxid (pyranoid)	91	(E,E)-3,7-Dimethyl-2,5-octadien-1,7-diol
57	Citronellol	92	3,7-Dimethyl-7-octen-1,6-diol
58	cis-Linalooloxid (pyranoid)		
61	Nerol		

Chromatogram section of aroma extracts from wine of the cv. Morio-Muskat. Glass capillary: Reoplex 400. For peak numbers see German text.

²⁾ Für die Überlassung der Vergleichsproben danken wir Herrn Dr. PICKENHAGEN, Firmenich, Genf; Herrn ROJAHN, Dragoco, Holzminden, und Herrn Dr. W. HOFFMANN, BASF, Ludwigshafen.





In Abb. 2 sind die Massenspektren dieser Verbindungen dargestellt. Die Retentionszeiten auf zwei verschiedenen Glaskapillarsäulen und die Massenspektren der in den Probenextrakten vorliegenden Verbindungen stimmten sehr gut mit den entsprechenden Daten der Referenzsubstanzen überein.

Diese Monoterpendiole sind bisher nicht in biologischem Material nachgewiesen worden. Aus ihnen können weitere Terpenkomponenten, u. a. Monoterpenäther, gebildet werden.

Die Monoterpenäther (Abb. 3 und 4: IV; V; XI; XII a; XII b) können synthetisiert werden nach dem Schema der Photohydroperoxidsynthese (17) durch photosensibilisierte Sauerstoffübertragung auf die in 6-Stellung angeordnete trisubstituierte Doppelbindung der acyclischen Monoterpenalkohole Citronellol (I), Nerol (VII) und Geraniol (VIII), anschließende Reduktion der Hydroperoxide und prototrope Dehydratation der resultierenden Monoterpendiole in Allylstellung (11). Alle Schritte der Synthese verlaufen unter Erhalt der Konfiguration.

Dieser Syntheseweg sollte nun prinzipiell auch *in vivo* möglich sein, zumal neben Ausgangssubstanzen, den Monoterpenalkoholen, auch Photosensibilisatoren wie Chlorophyll in den Weinbeeren vorliegen.

Abb. 3 zeigt den Syntheseweg ausgehend vom linksdrehenden (–)-Citronellol zu den Rosenoxiden (10). Die Sauerstoffübertragung liefert in praktisch quantitativer Umsetzung ein Gemisch von Hydroperoxiden, da photosensibilisierter Sauerstoff eine Doppelbindung von beiden Seiten angreifen kann (6). Das Reduktionsprodukt (III b) des sekundären Allyl-hydroperoxids entzieht sich dem Prinzip der prototropen Dehydratation in der Allylstellung und damit der direkten Tetrahydropyranbildung (10). Aus dem tertiären Alkohol (III a) hingegen bildet sich schon in der Kälte in saurer Lösung das Rosenoxidgemisch (IV und V).

Mittels starker Säuren kann bei erhöhter Temperatur auch aus dem Diol (III b) über 3,7-Dimethyl-5,7-octadien-1-ol (VI) teilweise das Rosenoxidgemisch erhalten werden (9).

Analoges gilt für die Synthese des Neroloxids (Abb. 4: XI), das als Racemat über das Diol (IX a), ausgehend von Nerol (VII), zu erhalten ist: Die Umwandlung des prim.-tert.-1,7-Allyldiols (IX a) vollzieht sich bereits in der Kälte bei Anwesenheit von 3%iger Schwefelsäure außerordentlich rasch, während das Diol (IX b) unter diesen Bedingungen noch unverändert bleibt (11). Erst verschärfte Reaktionsbedingungen, wie Erhitzen dieser Verbindung in wässriger Oxalsäurelösung, bewirken eine Cyclisierung des 1,6-Allyldiols zu den Tetrahydrofuranderivaten (XII a und XII b). cis- und trans-2-Methyl-2-vinyl-5-isopropenyl-tetrahydrofuran (XII a, b) bilden sich auch aus dem trans-Diol (X b) unter gleichen Bedingungen. Ein Oxidringschluß des all-trans-1,7-Allyldiols (X a) durch Säurebehandlung ist aus sterischen Gründen nicht möglich (11).

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß bei dem pH-Wert von Traubenmost und Wein (3–3,5) die Diole (III a und IX a) — das obige Reaktionsschema (Abb. 3 und 4) vorausgesetzt — nicht in den Proben nachzuweisen sein dürften. Hingegen sollten die Diole (III b, IX b, X a und X b) bei schonender Anreicherung in den Extrakten neben den Monoterpenalkoholen (I, VII, VIII) und den Monoterpenäthern (IV, V, XI a, XII a und XII b) vorkommen, was bei den untersuchten Proben dieser Arbeit auch der Fall war.

Abb. 2: Massenspektren von 3,7-Dimethyl-7-octen-1,6-diol (III b), (Z)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol (IX b), (E)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol (X b) und (E,E)-3,7-Dimethyl-2,5-octadien-1,7-diol (X a).

Mass spectra of 3,7-dimethyl-7-octen-1,6-diol (III b), (Z)-3,7-dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol (IX b), (E)-3,7-dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol (X b) and (E,E)-3,7-dimethyl-2,5-octadien-1,7-diol (X a).

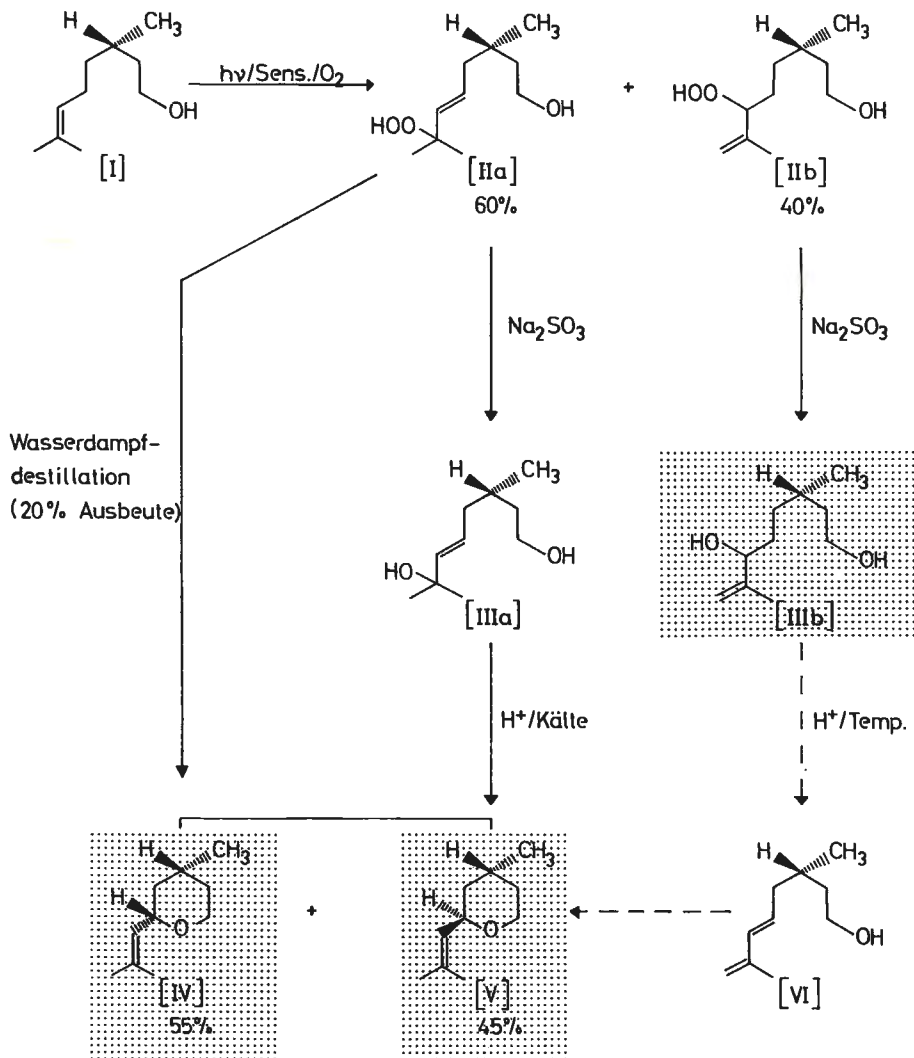


Abb. 3: Synthese der Rosenoxide nach OHLOFF und LIENHARD (10).

Synthesis of rose oxides according to OHLOFF and LIENHARD (10).

Selbst mittels Massenfragmentographie waren die Dirole (III a und IX a) nicht in den Extrakten nachzuweisen, wogegen die restlichen 4 Dirole einwandfreie Massenspektren lieferten. Massenspektren und Retentionsdaten auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen von den in den Probenextrakten vorliegenden Verbindungen und Referenzsubstanzen stimmten exakt überein.

In diesem Zusammenhang ist auch die Beobachtung von WILLIAMS *et al.* (24) interessant, daß einige dieser Monoterpenäther in Extrakten von erhitzten Mosten und

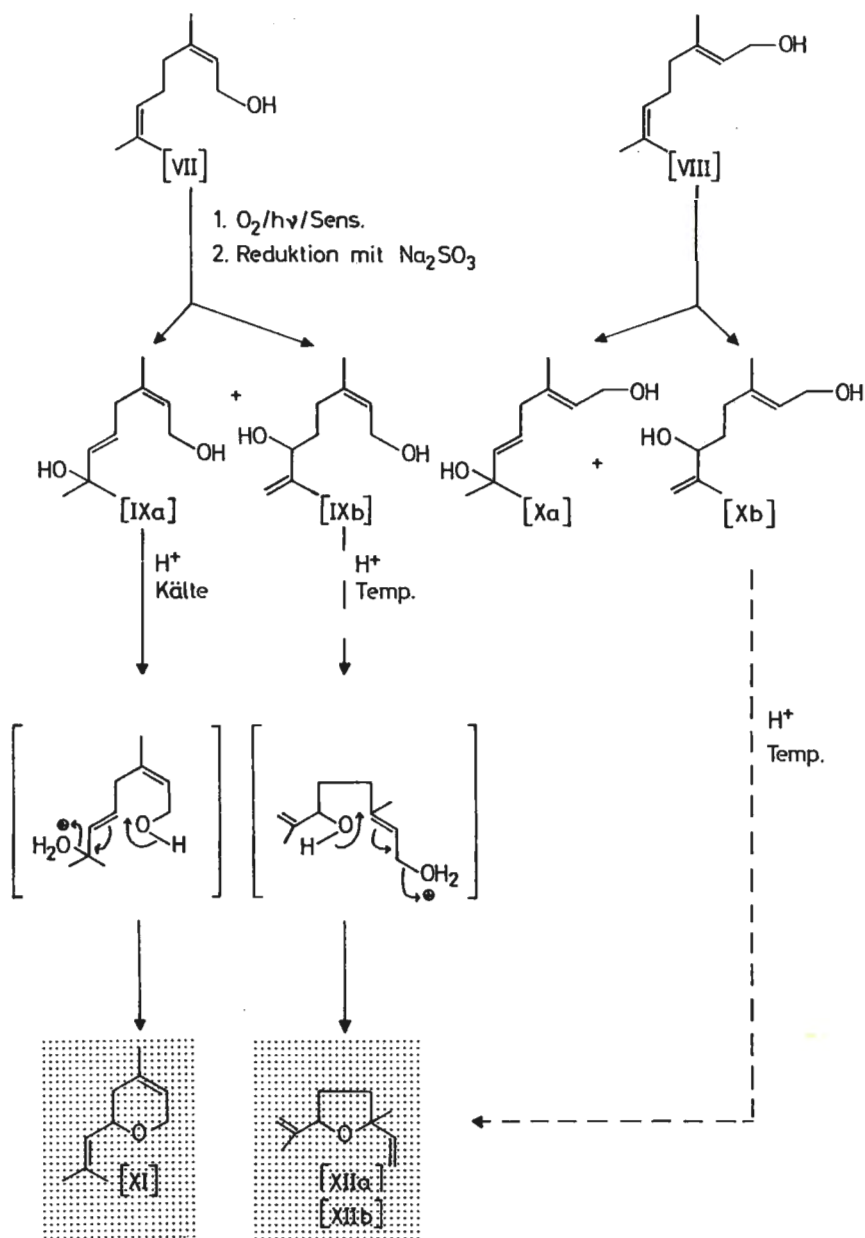


Abb. 4: Synthese von Neroloxid und den Anhydrolinalooloxiden nach OHLOFF *et al.* (11).
Synthesis of neroloxides and anhydrolinalooloxides according to OHLOFF *et al.* (11).

Weinen (15 min bei 70 °C) wesentlich höhere Gehalte als in nicht erhitzten Proben aufwiesen. Eine Erklärung für den Fall der Terpenoxide (IV, V) ergibt sich z. B. aus der Tatsache, daß schon allein durch Wasserdampfdestillation aus dem Hydroperoxid (II a) in 20%iger Ausbeute das Rosenoxidgegemisch erhalten werden kann (9); dasselbe gilt für das Diolgemisch (III a und III b).

Monoterpendiole lassen sich relativ schlecht durch Flüssig-Flüssig-Extraktion aus wäßrig-äthanolischen Proben anreichern, wie aus von uns durchgeführten Modellversuchen hervorgeht. Von den Hydroperoxiden (II a, II b) und ihren analogen Verbindungen aus Nerol und Geraniol ist eine noch wesentlich geringere Extrahierbarkeit aus wäßrig-äthanolischen Proben zu erwarten.

Diese Verbindungen werden sich dann wahrscheinlich erst nach Erhitzen der (H_2SO_3 -haltigen) Most- und Weinproben in den jeweiligen Extrakten u. a. als Monoterpenäther anzeigen.

Wie der Reduktionsschritt von den Hydroperoxiden zu den Diolen aussieht, ist im Falle der vorliegenden Proben unklar. Fest steht nur, daß im Laufe der Hefegärung ein signifikanter Anstieg zweier Monoterpendiole beobachtet wurde (7), was als eine Reduktion entsprechender Hydroperoxide erklärt werden könnte.

Die in Wein vorliegenden Monoterpendiole müssen aber nicht ausschließlich dem oben geschilderten Syntheseweg entstammen. So ist für einige Spezies dieser Verbindungsgruppe eine Bildung in den Trauben wahrscheinlich (13, 23, 25); auch ist ein Syntheseweg via Mikroorganismen zu diskutieren. Zum Beispiel wurde beobachtet, daß bei edelfaulen Muskat-Trauben das Wachstum des Pilzes *Botrytis cinerea* gekoppelt ist mit dem Verschwinden von Terpenverbindungen (2, 12). Parallel zu dieser Abnahme von Monoterpenalkoholen ist das Auftreten von Terpendiolen festzustellen (12).

Die von uns in Most und Wein gefundenen Monoterpendiole (III b, IX b, X a, X b) waren auf Grund der von OHLOFF und Mitarbeitern (10, 11) formulierten Bildung der Monoterpenäther (Neroloxid, Rosenoxide, Anhydrolinalooloxide) über die Photohydroperoxide der entsprechenden Monoterpenalkohole als Zwischenprodukte zu erwarten.

Zusammenfassung

Mit Hilfe gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen konnten wir 4 weitere Monoterpendiole erstmals im Traubenmost und Wein (Rebsorte Morio-Muskat) nachweisen:

3,7-Dimethyl-7-octen-1,6-diol

(Z)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol

(E)-3,7-Dimethyl-2,7-octadien-1,6-diol

(E,E)-3,7-Dimethyl-2,5-octadien-1,7-diol

Die Bedeutung dieser Diole im Hinblick auf die Entstehung einiger Monoterpenäther des Trauben- und Weinaromas wird diskutiert. Die identifizierten Verbindungen fügen sich in den von OHLOFF und Mitarbeitern vorgeschlagenen Bildungsweg einiger Monoterpenäther durch Photooxidation von Monoterpenalkoholen ein. Über das Vorkommen dieser Monoterpendiole in biologischem Material wurde bisher nicht berichtet.

Literaturverzeichnis

1. BAYONOVE, C. et CORDONNIER, R., 1971: Recherches sur l'arôme du muscat. III. Etude de la fraction terpénique. Ann. Technol. Agric. 20, 347—355.

